



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 15 601 T2** 2004.04.29

EP 089 3974 B1
JP 11 001547 A

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 893 474 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 15 601.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 302 984.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **17.04.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.01.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C08L 63/00**

H01B 3/40, H05K 1/03, H05K 3/46

(30) Unionspriorität:

10005797	17.04.1997	JP
17005297	26.06.1997	JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Ajinomoto Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Nakamura, Shigeo, Kawasaki-ku, Kanagawa-ken, JP; Miyazawa, Yuki, Kawasaki-ku, Kanagawa-ken, JP; Yokota, Tadahiko, Kawasaki-ku, Kanagawa-ken, JP

(74) Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(54) Bezeichnung: **Epoxyharzzusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Leiterplatte**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Epoxyharzzusammensetzung, die für die Zwischenschicht-Isolierung in einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte des Schicht-Aufbautyps geeignet ist. Diese mehrschichtigen Platten bestehen typischerweise aus abwechselnden Schichten von Leiterschichten und isolierenden Materialien. Die Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte unter Verwendung der Epoxyharzzusammensetzung.

[0002] Als Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte ist ein Verfahren bekannt, bei dem Kupferfolien in einer Presse auf eine Innenschicht-Schaltungsplatte, auf der eine Schaltung ausgebildet ist, auf kaschiert werden, wobei als isolierende Verbindungsschichten mehrere Präpräg-Lagen verwendet werden, die jeweils durch Imprägnieren von Glasgewebe mit einem Epoxyharz und Härten bis zur B-Stufe hergestellt wurden, und wobei die Zwischenschicht-Verbindung durch durchgehende Löcher erfolgt. Dieses Verfahren ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, einschließlich hoher Kosten, die durch Vorrichtungen mit großer Abmessung verursacht werden, und der langen Zeit, die zum Formen unter Hitze und Druck mit Hilfe einer Laminierpresse erforderlich ist, und die Ausbildung eines feinen Musters wird durch die erhöhte Kupferdicke aufgrund der durchgängigen Metallisierung auf einer Außenschicht erschwert. Kürzlich wurde man als Mittel zum Lösen dieser Probleme auf ein Verfahren aufmerksam, bei dem organische Isolierschichten abwechselnd auf Leiterschichten einer Innenschicht-Leiterplatte ausgebildet werden, um eine mehrschichtige gedruckte Schaltungsplatte des Aufbau-Typs auszubilden. Die offengelegten japanischen Patentanmeldungen Hei 7-304931 und Hei 7-304933 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte durch Beschichten einer Innenschicht-Leiterplatte, auf der eine Schaltung ausgebildet ist, mit einer Epoxyharzzusammensetzung, Härten unter Erhitzen, Ausbilden einer ungleichmäßig aufgerauhten Oberfläche darauf mit Hilfe eines Aufrauungsmittels und Ausbilden von Leiterschichten durch Metallisieren.

[0003] Aus der offengelegten japanischen Patentanmeldung Hei 8-64960 ist ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte bekannt, bei dem eine Klebmittel-Unterbeschichtung aufgetragen wird, diese vorläufig getrocknet wird, ein zusätzliches Klebmittel in Filmform darauf gebunden wird, dieses unter Erhitzen gehärtet wird, mit Hilfe eines alkalischen Oxidationsmittels aufgerauht wird und Leiterschichten durch Metallisieren ausgebildet werden. Alle diese Verfahren haben den Nachteil einer niederen Produktivität, weil sie viele Stufen umfassen, für die strikte Kontrolle erforderlich ist, einschließlich nicht nur eine lange Stufe des Aufrauens mit einem Oxidationsmittel, sondern auch vorbereitende Stufen, wie zum mechanischen Polieren und chemischen Quellen.

[0004] Im Hinblick auf die vorstehenden Probleme im Zusammenhang mit einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte des Bautyps, die aus abwechselnden Schichten von Leiterschichten und Isoliermaterialien besteht, bezieht sich eine Ausführungsform dieser Erfindung auf die Entwicklung einer Epoxyharzzusammensetzung für die Zwischenschicht-Isolierung, auf deren Oberfläche winzige Vorsprünge einfach durch thermisches Härten ausgebildet werden können. Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung bezieht diese sich auf die Verbesserung der Produktivität bei der Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte unter Verwendung der Zusammensetzung gemäß der ersten Ausführungsform.

[0005] Die Erfinder haben festgestellt, dass bei Verwendung eines Härtungsmittels des Phenoltyps, das eine Triazinstruktur enthält, für ein polyfunktionelles Epoxyharz und dem eine Kautschukkomponente zugesetzt wird, winzige Vorsprünge auf dessen Oberfläche einfach durch thermisches Härten ausgebildet werden. Die Erfindung bezieht sich daher auf eine Epoxyharzzusammensetzung, die enthält, oder vorzugsweise im wesentlichen besteht aus:

- (A) Ein Epoxyharz mit zwei oder mehr Epoxygruppen in jedem Molekül,
- (B) eine Phenolharzzusammensetzung, die ein Gemisch oder Kondensationsprodukt von Phenolen, eine Verbindung mit einem Triazinring und Aldehyde umfasst, wobei das Gemisch oder Kondensationsprodukt im wesentlichen frei von nicht umgesetzten Aldehyden oder Methylolgruppen ist,
- (C) eine Kautschukkomponente und
- (D) einen Härtungsbeschleuniger.

[0006] Die Zusammensetzung ist derart, dass winzige Vorsprünge mit einer maximalen Höhe (R_y) = 1,0 μ m auf ihrer Oberfläche ausgebildet werden, wenn sie der thermischen Härtung bei einer Temperatur von 80°C oder darüber unterworfen wird. Gemäß einer weiteren Ausbildungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte unter Verwendung dieser Zusammensetzung bereitgestellt.

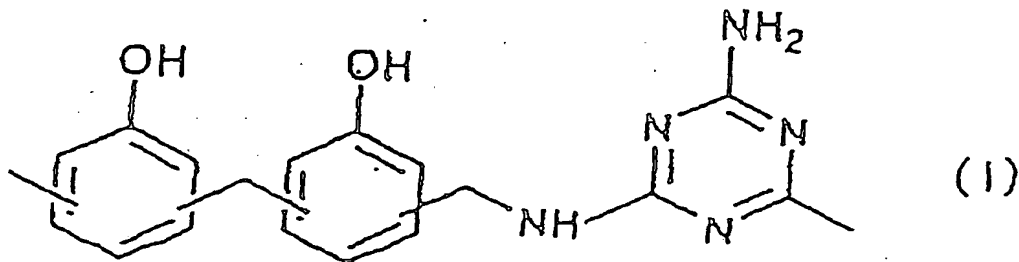
[0007] Das Epoxyharz mit zwei oder mehr Epoxygruppen in jedem Molekül, das als Komponente (A) gemäß der Erfindung verwendet wird, ist erforderlich für ein Zwischenschicht-Isoliermaterial, das ausreichend hohe Werte physikalischen Eigenschaften hat, wie Wärmebeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit, und elektrische Eigenschaften. Es ist spezieller möglich, eines der bekannten und üblichen Harze oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser zu verwenden, wie ein Epoxyharz des Bisphenol-A-Typs, ein Epoxyharz des Bis-

phenol-F-Typs, ein Epoxyharz des Bisphenol-S-Typs, ein Epoxyharz des Phenol-Novolak-Typs, ein Epoxyharz des Alkylphenol-Novolak-Typs, ein Epoxyharz des Bisphenol-Typs, ein Epoxyharz des Naphthalin-Typs, ein Epoxyharz des Dicyclopentadien-Typs, ein epoxydiertes Produkt eines Kondensationsprodukts von Phenolen und aromatischen Aldehyden mit phenolischen Hydroxylgruppen, Triglycidylisocyanurat, ein alicyclisches Epoxyharz und ein bromiertes Produkt irgendeines der vorstehenden Epoxyharze. Dieses kann ein monofunktionelles Epoxyharz als reaktives Verdünnungsmittel enthalten.

[0008] Als Beispiele für die als Komponente (B) gemäß der Erfindung verwendete Phenolharzzusammensetzung können solche verwendet werden, die in den offengelegten japanischen Patentanmeldungen Hei 8-253557 und Hei 8-311142 offenbart sind, die ein Gemisch oder Kondensationsprodukt von Phenolmolekülen, einer Verbindung mit einem Triazinring und Aldehydmolekülen umfassen, welches im wesentlichen frei von nicht umgesetzten Aldehyden oder Methylolgruppen ist. Spezifischere Beispiele dafür sind Produkte der Phenolite 7050-Serie, hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals Inc., welche Novolakharze sind, die eine Triazinstruktur enthalten und durch die nachstehend gezeigte Modell-Sturkturformel (1) dargestellt sind. Was den Anteil der Phenolharzzusammensetzung (B) betrifft, so wird bevorzugt, 0,5 bis 1,3 phenolische Hydroxyläquivalente dieser auf ein Epoxyäquivalent des Epoxyharzes (A) zu verwenden.

[0009] Das Abweichen von diesem Bereich kann zu einem Härtingsprodukt mit schlechter Wärmebeständigkeit führen.

15



[0010] Beispiele für die als Komponente (C) gemäß dieser Erfindung verwendete Kautschukkomponente sind Polybutadien-Kautschuke, modifizierte Polybutadien-Kautschuke, wie Epoxy-, Urethan- oder (Meth)acrylnitril-modifizierte Polybutadien-Kautschuke und (Meth)acrylnitril-Butadien-Kautschuke, die Carboxylgruppen enthalten. Für den Anteil der Kautschukkomponente (C) wird vorzugsweise sichergestellt, dass er im Bereich von 5 bis 50 Gew.-Teilen, bezogen auf insgesamt 100 Gew.-Teile des Epoxyharzes (A) und der Phenolharzzusammensetzung (B) liegt. Ein Anteil von weniger als 5 Gew.-% kann dazu führen, dass durch Wärmehärtung keine zufriedenstellend ungleichmäßige Oberfläche erhalten werden kann und ein Anteil von mehr als 50 Gew.-% kann zu einem Zwischenschicht-Isoliermaterial führen, das für die praktische Verwendung ungeeignet ist, weil es niedere Wärmebeständigkeit, schlechte elektrische Eigenschaften und schlechte Chemikalienbeständigkeit besitzt.

[0011] Als Härtingsbeschleuniger, der erfindungsgemäß als Komponente (D) eingesetzt wird, ist es möglich, eine der bekannten und üblicherweise verwendeten Substanzen oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser zu verwenden, einschließlich Imidazole, tertiäre Amine, Guanidine oder Epoxy-Addukte oder mikrokapselte Produkte davon, sowie organische Phosphinverbindungen, wie Triphenylphosphin, Tetraphenylphosphonium und Tetraphenylborat. Bezüglich des Anteils des Härtingsbeschleunigers (D) wird bevorzugt, sicherzustellen, dass dieser im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf insgesamt 100 Gew.-Teile des Epoxyharzes (A) und der Phenolharzzusammensetzung (B) liegt. Ein Anteil von weniger als 0,05 Gew.-Teilen führt zu einer unzureichenden Härtung und ein Anteil von mehr als 10 Gew.-Teilen ist für eine weitere Beschleunigung der Härtung nicht wirksam, sondern führt dagegen zu einem Produkt mit niedrigerer Wärmebeständigkeit und mechanischer Festigkeit.

[0012] Die erfindungsgemäße Epoxyharzzusammensetzung kann außerdem ein Binderpolymer, ein thermisch härtendes Harz und bekannte und üblicherweise verwendete Additive zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen wesentlichen Komponenten enthalten. Beispiele für Binderpolymere sind (bromierte) Phenoxypolymerharze, Polyacrylharze, Polyimidharze, Polyamidimidharze, Polycyanatharze, Polyesterharze und thermisch härtende Polyphenylenetherharze. Beispiele für das thermisch härtende Harz sind ein verkapptes Isocyanatharz, ein Xyloharz, ein Radikalbildner und ein polymerisierbares Harz. Beispiele für die Additive sind anorganische Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Bariumtitanat, Siliciumoxidpulver, amorphe Kieselsäure, Talkum, Ton oder Glimmerpulver, organische Füllstoffe, wie pulverförmige Silikone, Nylonpulver und Fluorinpulver, Verdickungsmittel, wie Asbest, Orben oder Benton, Silikon-Fluor- oder hochmolekulare Antischaummittel und/oder Verlaufmittel und Haftverbesserungsmittel, wie Imdiazol, Thiazol, Triazol oder ein Silan-Kupplungsmittel. Es ist außerdem möglich, bekannte und übliche Farbmittel zu verwenden, wie Phthalocyaninblau, Phthalocyaningrün, Jodgrün, Diazogelb, Titanoxid oder Ruß, falls dies erforderlich ist.

[0013] Die erfindungsgemäße Epoxyharzzusammensetzung kann ein organisches Lösungsmittel enthalten. Als organisches Lösungsmittel ist es möglich, eines der üblichen Lösungsmittel oder eine Kombination aus zwei oder mehr zu verwenden, einschließlich Ketone, wie Aceton, Methylethylketon und Cyclohexanon, Essigsäureester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Cellosolveacetat, Propylenglykol-monomethyletheracetat und Carbitolacetat, Cellosolve, wie Cellosolve und Butylcellosolve, Carbitole, wie Carbitol und Butylcarbitol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, Dimethylformamid und Dimethylacetamid.

[0014] Nachstehend wird ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte unter Verwendung der erfindungsgemäßen Epoxyharzzusammensetzung beschrieben. Die erfindungsgemäße Epoxyharzzusammensetzung wird zuerst auf einer mit Muster versehenen Innenschicht-Leiterplatte ausgebildet. Die Zusammensetzung in Form einer Druckfarbe wird auf die Platte aufgestrichen und, nach dem Trocknen, falls sie ein organisches Lösungsmittel enthält, wärmegehärtet. Wenn ein aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gebildeter Klebefilm verwendet wird, wird dieser unter Erhitzen auf die Platte aufkaschiert und thermisch gehärtet. Die Innenschicht-Leiterplatte kann beispielsweise ein Epoxy-Glas-Laminat, eine Metallplatte, eine Polyesterplatte, eine Polyimidplatte, eine BT-Harz-Platte oder eine thermisch härtende Polyphenylenetherplatte sein und kann eine aufgeraute Oberfläche besitzen.

[0015] Ihre Wärmehärtung erfolgt durch Erhitzen auf oder oberhalb 80°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 180°C, während 15 bis 90 Minuten. Die Oberfläche der thermisch gehärteten Harzschicht hat winzige Vorsprünge mit einer maximalen Rauigkeit (R_y) = 1,0 µm (Fig. 1 und 2). Wenn auch nicht bekannt ist, warum die Vorsprünge durch einfache Wärmehärtung gebildet werden, haben die Erfinder dieser Erfindung festgestellt, dass kein Vorsprung auf der Oberfläche einer Harzschicht mit einem polyfunktionellen Epoxyharz und Zugabe einer Kautschukkomponente (Fig. 3) gebildet wird, wenn ein konventionelles phenolisches Härtungsmittel, wie Phenol oder Cresol-Novolak, verwendet wird (Fig. 3). Es wird angenommen, dass die Oberfläche einer Harzschicht sich erhöht und winzige Vorsprünge bildet, wenn eine Kautschukkomponente, die durch Phasentrennung während der thermischen Härtung eine Inselstruktur ausbildet, zu einem Härtungsmittel mit einer vernetzenden Gruppe gegeben wird, das im Hinblick auf die Reaktivität von einer phenolischen Hydroxylgruppe und aktivem Wasserstoff in Triazin verschieden ist. Dadurch wird ermöglicht, jedes mechanische Schleifen oder chemische Quellbehandlung zur Durchführung der nachfolgenden Aufrauungsbehandlung wirksam auszu-schalten.

[0016] Danach werden die benötigten durchgehenden oder Verbindungs-Löcher mit Hilfe eines Bohrers und/oder eines Lasers oder einer Plasmavorrichtung erzeugt. Darauf wird eine Aufrauungsbehandlung durch ein Oxidationsmittel vorgenommen, wie Permanganat, Bichromat, Ozon, Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure oder Salpetersäure. Da die Oberfläche der Harzschicht bereits winzige Vorsprünge hat, wird die Aufrauung durchgeführt, wenn es erforderlich ist, Verschmutzungen von den Löchern zu entfernen, da jedoch die Kautschukkomponente in dem Oxidationsmittel löslich ist, können durch die Aufrauungsstufe Vorsprünge mit einer noch höheren Verankerungswirkung hergestellt werden.

[0017] Danach werden Leiterschichten durch stromlose Metallisierung und/oder elektrolytische Metallisierung ausgebildet und wenn ein metallisiertes Resist gebildet wird, dessen Muster eine Umkehrung des Musters der Leiterschichten darstellt, können die Leiterschichten einfach durch stromloses Metallisieren erzeugt werden. Nach der Ausbildung der Leiterschichten wird bei 150°C bis 180°C während 15 bis 60 Minuten getempert, um zurückgebliebenes, nicht umgesetztes Epoxyharz zu härten und die Wärmebeständigkeit der Harzschicht und die Schälfestigkeit der Leiterschichten weiter zu verbessern.

[Beispiele]

[0018] Um die Ausführungsformen der Erfindung spezieller zu beschreiben, werden nachstehend Beispiele, Herstellungsbeispiele und Vergleichsbeispiele angegeben, wenn diese auch nicht den Bereich dieser Erfindung beschränken sollen.

[0019] Ausführungsformen der Erfindung und Vergleichsbeispiele werden nachstehend unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren beschrieben:

[0020] [Fig. 1] ist eine Ansicht (traced view) einer mit Hilfe eines Abtastelektronenmikroskops (SEM) erhaltenen Fotografie der Oberfläche der Harzschicht, die durch Auftragen der Epoxyharzzusammensetzung des Beispiels 1 auf die Innenschicht-Leiterplatte durch Siebdruck gebildet wurde, bei 120°C während 10 Minuten getrocknet wurde und nach dem Auftragen und Trocknen auch auf der Rückseite während 30 Minuten bei 150°C thermisch gehärtet wurde, wie in Herstellungsbeispiel 1 gezeigt ist;

[0021] [Fig. 2] ist eine Abbildung (traced view) einer mit Hilfe eines SEM aufgenommenen Fotografie der Oberfläche der Harzschicht, die durch Aufkaschieren des Klebefilms des Beispiels 2 auf beide Seiten der Innenschicht-Leiterplatte mit Hilfe einer Vakuum-Laminiervorrichtung bei einer Temperatur von 100°C, einem Druck von 1 kg/cm² und einem Umgebungsdruck von 5 mm Hg oder weniger, Entfernen des PET-Films und Wärmehärten der Harzzusammensetzung bei 150°C während 30 Minuten ausgebildet wurde, wie in Herstellungsbeispiel 2 gezeigt ist;

[0022] [Fig. 3] ist eine Ansicht (traced view) einer mit Hilfe eines SEM aufgenommenen Fotografie der Oberfläche der Harzschicht, die durch Auftragen der Epoxyharzzusammensetzung des Vergleichsbeispiels 1 auf eine Innenschicht-Leiterplatte durch Siebdruck, Trocknen während 10 Minuten bei 120°C und, nach dem Auftragen auch auf die Rückseite und Trocknen, Wärmehärten während 10 Minuten gebildet wurde, wie in Herstellungs-Vergleichsbeispiel 1 gezeigt ist, und

[0023] [Fig. 4] ist eine Ansicht (traced view) einer mit Hilfe eines SEM aufgenommenen Fotografie der Oberfläche der Harzschicht, die durch Auftragen des Epoxyharzzusammensetzung des Vergleichsbeispiels 2 auf eine Innenschicht-Leiterplatte durch Siebdruck, Trocknen bei 120°C während 10 Minuten und, nachdem diese auch auf die Rückseite aufgetragen und getrocknet worden war, Wärmehärten bei 150°C während 10 Minuten, ausgebildet wurde, wie in Herstellungs-Vergleichsbeispiel 2 gezeigt ist.

[Beispiel 1]

[0024] Eine Epoxyharzzusammensetzung wurde durch Auflösen von 30 Gew.-Teilen (alle Anteile sind in der gesamten folgenden Beschreibung in Gew.-Teilen angegeben) eines Epoxyharzes des Bisphenol-A-Typs (Epon 1001 der Yuka Shell Epoxy K. K., das ein Epoxyäquivalent von 469 hat) und 40 Teile eines Epoxyharzes des Cresol-Novolak-Typs (EPICLON N-673 der Dainippon Ink & Chemicals Inc., mit einem Epoxyäquivalent von 215) als Komponente (A) und 30 Teile eines Phenol-Novolak-Harzes, das eine Triazinstruktur umfasst (Phenolite KA-7052 der Dainippon Ink & Chemicals Inc., mit einem phenolischen Hydroxyäquivalent von 120) als Komponente (B) in 20 Teilen Ethyldiglykolacetat und 20 Teilen Lösungsbenzin unter Erhitzen und Rühren, und Zugabe von 15 Teilen eines endständig epoxydierten Polybutadienkautschuks (Denarex R-45EPT der Nagase Chemicals Ltd.) als Komponente (C), 1,5 Teilen von gemahlenem 2-Phenyl-4,5-bis(hydroxymethyl)imidazol als Komponente (D), 2 Teilen feinverteilter Kieselsäure und 0,5 Teilen eines Antischaummittels auf Silikonbasis, hergestellt.

[Beispiel 2]

[0025] Eine Epoxyharzzusammensetzung wurde hergestellt, indem 15 Teile eines Epoxyharzes des Bisphenol-A-Typs (Epon 828EL der Yuka Shell Epoxy K. K. mit einem Epoxyäquivalent von 185), 15 Teile eines Epoxyharzes des Bisphenol-A-Typs (Epon 1001 von Yuka Shell Epoxy K. K.) und 35 Teile eines Epoxyharzes des Cresol-Novolak-Typs (EPICLON N-673 der Dainippon Inc. & Chemicals Inc.) als Komponente (A) in Methylethylketon (nachstehend als MEK bezeichnet) unter Erhitzen und Rühren gelöst wurden und 50 Teile eines MEK-Lackes aus einem Phenol-Novolak-Harz, das eine Triazinstruktur enthielt, (Phenolite LA-7052 der Dainippon Ink & Chemicals Inc. mit einem Gehalt an 60% nichtflüchtiger Bestandteile und mit einem phenolischen Hydroxyläquivalent von 120) als Komponente (B), 10 Teile intramolekular epoxydierter Polybutadienkautschuk (Epolead PB-3600 der Daicel Chemical Industries, Ltd.) als Komponente (C), ein Teil Tetraphenylphosphonium-tetraphenylborat als Komponente (D), 50 Teile eines bromierten Phenoxharz-Lacks (YPB-40-PXM40 der Tohto Kasei Co., Inc. mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 40 Gew.-% und einem Bromgehalt von 25 Gew.%, der ein Lösungsmittelgemisch aus Xylol, Methoxypropanol und Methylethylketon in einem Verhältnis von 5 : 2 : 8 enthielt) und 2 Teile fein verteilter Kieselsäure zugesetzt wurden. Die Epoxyharzzusammensetzung, die als Lack formuliert war, wurde mit Hilfe eines Walzenbeschichters auf eine PET-Folie einer Dicke von 38 µm aufgetragen, wobei eine Schicht mit einer Trockendicke von 65 µm gebildet wurde, und wurde 10 Minuten lang bei 80°C bis 120°C getrocknet, wobei ein Klebefilm erhalten wurde.

[Vergleichsbeispiel 1]

[0026] Eine Epoxyharzzusammensetzung wurde unter Verwendung von 26 Teilen eines Phenol-Novolak-Harzes (BRG-557 der Showa Highpolymer Co., Ltd., das ein phenolisches Hydroxyl-Aquivalent von 104 hatte) anstelle der 30 Gew.-Teile eines Phenol-Novolak-Harzes, das eine Triazinstruktur enthielt, und ansonsten durch Wiederholung von Beispiel 1, hergestellt.

[Vergleichsbeispiel 2]

[0027] Eine Epoxyharzzusammensetzung wurde durch Wiederholung von Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die 15 Gew.-Teile eines endständig epoxydierten Polybutadien-Kautschuks (Denarex R-45EPT der Nagase Chemicals Ltd.) weggelassen wurden.

[Herstellungsbeispiel 1]

[0028] Eine Innenschicht-Leiterplatte wurde aus einem Epoxy-Glaslaminat, das auf beiden Seiten mit einer

Kupferfolie einer Dicke von 35 μm versehen war, ausgebildet, und die in Beispiel 1 hergestellte Epoxyharzzusammensetzung wurde durch Siebdruck auf diese aufgetragen und 10 Minuten bei 120°C getrocknet und nach dem Auftragen auch auf die Rückseite und Trocknen wurde sie 30 Minuten bei 150°C wärmegehärtet. Eine Fotografie der Oberfläche der resultierenden Harzschicht, die durch ein Abtast-Elektronenmikroskop (SEM) aufgenommen wurde, ist in **Fig. 1** gezeigt. Die gemessene Oberflächenrauigkeit (durch FORFCOM470A der Tokyo Seimitsu Co., Ltd.) bestätigte die Bildung von feinen Vorsprüngen mit einer maximalen Höhe R_y von 2 μm (JIS B0601). Die erforderlichen durchgehenden oder Verbindungs-Löcher wurden mit Hilfe eines Bohrers und/oder eines Lasers ausgebildet und nach dem raschen Aufrauen mit einem alkalischen Oxidationsmittel, wie Permanganat, erfolgte die stromlose und/oder elektrolytische Metallisierung, wobei nach dem subtraktiven Verfahren eine vierschichtige gedruckte Schaltungsplatte hergestellt wurde. Nach 30minütigem Tempern bei 170°C wurde die Schälfestigkeit des Leiters geprüft (JIS C6481) und es zeigte sich, dass das Haftvermögen einen guten Wert wie 1,0 kg/cm hatte. Die vierschichtige gedruckte Schaltungsplatte wurde außerdem auf Wärmebeständigkeit geprüft, indem sie 60 Sekunden in ein Lötmittebad von 260°C getaucht wurde. Dabei zeigte sich keinerlei abnormale Veränderung des Aussehens.

[Herstellungsbeispiel 2]

[0029] Eine Innenschicht-Leiterplatte wurde aus einem Epoxy-Glas-Laminat hergestellt, das auf beiden Seiten mit einer Kupferfolie einer Dicke von 35 μm beschichtet war. Der in Beispiel 2 hergestellte Haftfilm (Klebefilm) wurde auf beide Seiten der Platte mit Hilfe einer Vakuum-Laminiervorrichtung bei einer Temperatur von 100°C, einem Druck von 1 kg/cm² und einem Umgebungsdruck von 5 mm Hg oder weniger auf kaschiert, wonach der PET-Film entfernt wurde und die Harzzusammensetzung 30 Minuten bei 150°C wärmegehärtet wurde. Eine durch ein SEM aufgenommene Fotografie der Oberfläche der resultierenden Harzschicht ist in **Fig. 2** gezeigt. Die Messung der Oberflächenrauigkeit bestätigte die Ausbildung von winzigen Vorsprüngen mit einer maximalen Höhe R_y von 4 μm . Dann wurden die erforderlichen durchgehenden oder Verbindungs-Löcher mit Hilfe eines Bohrers und/oder eines Lasers ausgebildet und nach dem raschen Aufrauen mit Hilfe einer alkalischen Oxidationsmittels, wie Permanganat, wurde ein metallisiertes Resist, dessen Muster die Umkehrung des Musters der Leiterschichten war, ausgebildet, wobei mit Hilfe eines additiven Verfahrens eine vierschichtige gedruckte Schaltungsplatte ausgebildet wurde. Nach 60minütigem Tempern bei 150°C wurde die Schälfestigkeit des Leiters geprüft und es zeigte sich, dass das Haftvermögen so gut wie 1,2 kg/cm war. Auch die Wärmebeständigkeit der vierschichtigen gedruckten Schaltungsplatte wurde durch 60 Sekunden dauerndes Eintauchen in ein Lötmittebad von 260°C geprüft, wobei sich keinerlei abnormale Veränderung des Aussehens zeigte.

[Herstellungs-Vergleichsbeispiel 1]

[0030] Eine Innenschicht-Leiterplatte wurde aus einem Epoxy-Glas-Laminat, das auf beiden Seiten mit einer Kupferfolie einer Dicke von 35 μm versehen war, ausgebildet. Die in Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Epoxyharzzusammensetzung wurde mit Hilfe von Siebdruck darauf aufgetragen und 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nachdem sie auch auf die Rückseite aufgetragen und getrocknet worden war, wurde sie 30 Minuten lang bei 150°C wärmegehärtet. Eine mit Hilfe eines SEM aufgenommene Fotografie der Oberfläche der resultierenden Schicht ist in **Fig. 3** gezeigt. Es wurden keinerlei winzige Vorsprünge gebildet. Es wurde versucht, eine vierschichtige gedruckte Schaltungsplatte durch Wiederholen des Herstellungsbeispiels 1 auszubilden, jedoch auf den metallisierten Leiterschichten waren Blasen ausgebildet.

[Herstellungs-Vergleichsbeispiel 2]

[0031] Eine Innenschicht-Leiterplatte wurde aus einem Epoxy-Glas-Laminat, das auf beiden Seiten mit einer Kupferfolie einer Dicke von 35 μm beschichtet war, hergestellt. Die in Vergleichsbeispiel 2 hergestellte Epoxyharzzusammensetzung wurde durch Siebdruck auf dieses aufgetragen und 10 Minuten bei 120°C getrocknet, und, nachdem sie auch auf die Rückseite aufgetragen und getrocknet worden war, wurde die Wärmehärtung bei 150°C während 30 Minuten durchgeführt. Eine durch ein SEM aufgenommene Fotografie der Oberfläche der resultierenden Harzschicht ist in **Fig. 4** gezeigt. Die Messung der Oberflächenrauigkeit ergab eine R_y -Wert von 0,8 μm . Herstellungsbeispiel 1 wurde zur Herstellung einer vierschichtigen gedruckten Schaltungsplatte wiederholt. Während 30minütigem Tempern bei 170°C zeigten sich jedoch Blasen in den Leiterschichten.

[0032] Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 und der Herstellungsbeispiele 1 und 2 bestätigen, dass das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte des Aufbautyps mit hoher Verlässlichkeit ermöglicht, weil es sicherstellt, dass eine Kupfer-Metallisierungsschicht mit hoher Haftfestigkeit ausgebildet wird, ohne dass mechanisches Schleifen oder chemisches Ätzen durchgeführt

wird, und somit eine gedruckte Schaltungsplatte mit hoher Wärmebeständigkeit erhalten wird. Nach Vergleichsbeispiel 1, bei dem als Härtungsmittel ein konventionelles Phenol-Novolak-Härtungsmittel verwendet wurde, und Vergleichsbeispiel 2, bei dem keine Kautschukkomponente eingesetzt wurde, konnte auf der Harzschicht keine ungleichförmige Oberfläche mit zufriedenstellender Verankerungswirkung ausgebildet werden, sondern es konnte nur eine Kupfer-Metallisierschicht gebildet werden, die eine zu niedere Haftfestigkeit hatte, um praktisch geeignet zu sein.

[0033] Abschließend gesagt, erleichtern die Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Herstellung einer mehrschichtigen gedruckten Schaltungsplatte des Bautyps mit hoher Verlässlichkeit, indem die Bildung einer Kupfer-Metallisierschicht mit hoher Haftfestigkeit erleichtert wird, und eine gedruckte Schaltungsplatte mit hoher Wärmebeständigkeit gebildet wird.

Patentansprüche

1. Epoxyharzzusammensetzung, welche enthält:
 - (A) ein Epoxyharz mit zwei oder mehr Epoxygruppen in jedem Molekül;
 - (B) eine phenolische Harzzusammensetzung, die ein Gemisch oder ein Kondensationsprodukt von Phenolen, einer Verbindung mit einem Triazinring und Aldehyden enthält, wobei das Gemisch oder das Kondensationsprodukt im wesentlichen frei von jeglichen nicht umgesetzten Aldehyden oder Methylolgruppen ist;
 - (C) eine Kautschukkomponente; und
 - (D) ein Härtungsbeschleuniger.
2. Zusammensetzung, die durch Hitzhärten einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 bei oder über 80°C erhalten werden kann und auf ihrer Oberfläche als Ergebnis des Hitzhärtens Vorsprünge hat, wobei die Vorsprünge eine maximale Höhe (Ry) $\geq 1,0$ um haben.
3. Epoxyharzzusammensetzung nach Anspruch 1, die 0,5 bis 1,3 phenolische Hydroxyäquivalente der phenolischen Harzzusammensetzung (B), bezogen auf ein Epoxyäquivalent des Epoxyharzes (A), und 5 bis 50 Gew.-Teile der Kautschukkomponente (C) und 0,05 bis 10 Gew.-Teile des Härtungsbeschleunigers (D), bezogen auf insgesamt 100 Gew.-Teile des Epoxyharzes (A) und der phenolischen Harzzusammensetzung (B), enthält.
4. Verfahren zur Herstellung einer Isolierschicht auf einer Schaltkreisschicht, welches das Auftragen einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 3 auf die Schaltkreisschicht und das Hitzhärten bei einer Temperatur von 80°C oder darüber umfaßt.
5. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Leiterplatte, welches das Bilden einer Epoxyharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 3 auf einer gemusterten Leiterplatte mit Innenschicht, das Hitzhärten bei oder über 80°C, erforderlichenfalls das Aufrauen der Oberfläche der Zusammensetzung mit einem Oxidationsmittel und das Bilden von Leiterschichten durch Beschichten umfaßt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



FIG. 1

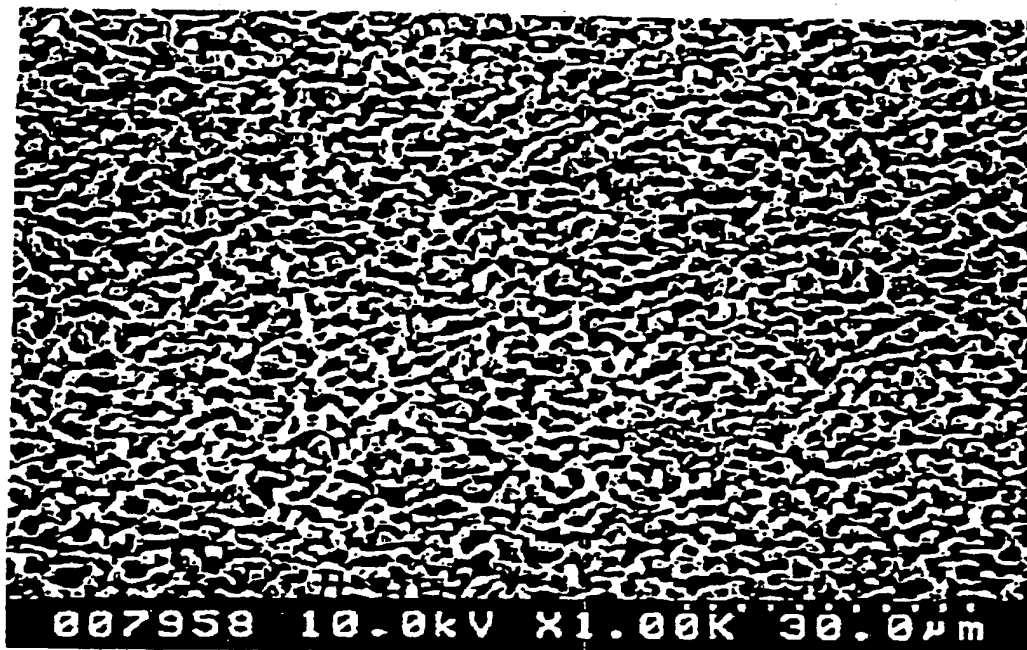


FIG. 2

BEST AVAILABLE COPY

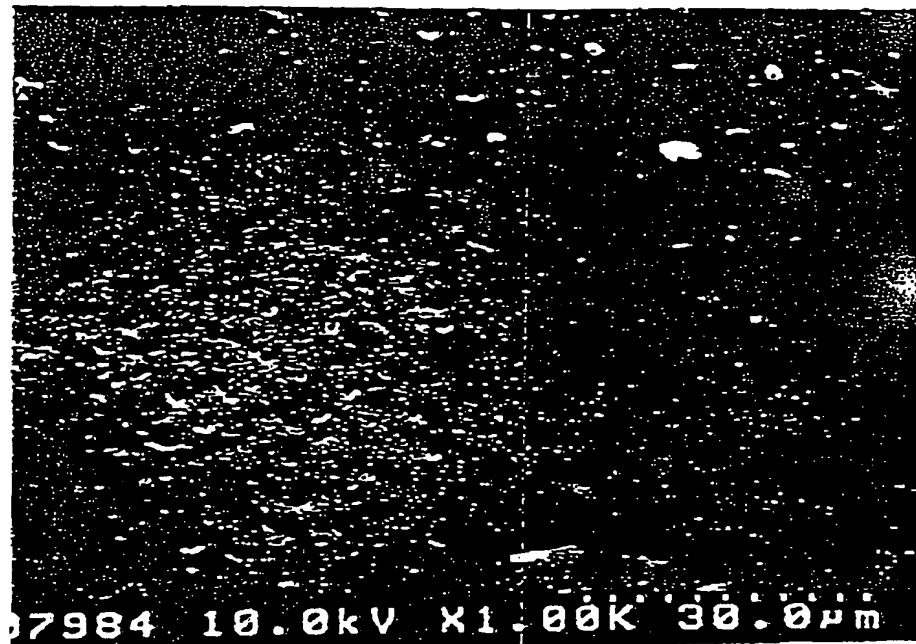


FIG. 3

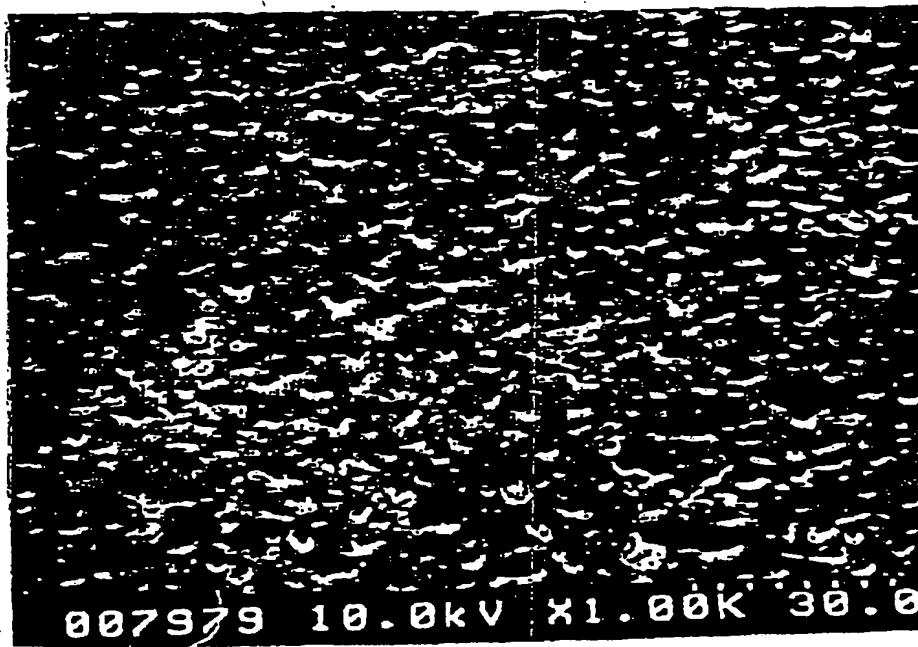


FIG. 4

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)